



(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 103 41 856.3

(51) Int Cl.?: C03C 3/16

(22) Anmeldetag: 09.09.2003

A23L 3/358, A01N 59/16

(43) Offenlegungstag: 31.03.2005

(71) Anmelder:

SCHOTT AG, 55122 Mainz, DE

(72) Erfinder:

Fechner, Jörg Hinrich, Dr., 55118 Mainz, DE;  
Seneschal, Karine, Dr., 55131 Mainz, DE; Zimmer,  
José, Dr., 55218 Ingelheim, DE

(74) Vertreter:

Dr. Weitzel & Partner, 89522 Heidenheim

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: Antimikrobiell wirkendes alkalifreies Phosphatglas

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein antimikrobiell wirkendes Phosphatglas, wobei die Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis umfasst:

$P_2O_5$  > 66-80 Gew.-%

$SO_3$  0-40 Gew.-%

$B_2O_3$  0-1 Gew.-%

$Al_2O_3$  0-10 Gew.-%

$SiO_2$  0-10 Gew.-%

$CaO$  0-25 Gew.-%

$MgO$  0-15 Gew.-%

$SrO$  0-15 Gew.-%

$BaO$  0-15 Gew.-%

$ZnO$  1-25 Gew.-%

$AgO$  0-5 Gew.-%

$CuO$  0-10 Gew.-%

$GeO_2$  0-10 Gew.-%

$TeO_2$  0-15 Gew.-%

$Cr_2O_3$  0-10 Gew.-%

$J$  0-10 Gew.-%

$F$  0-3 Gew.-%.

Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Summe der Alkalioxidgehalte kleiner 1,5 Gew.-%, bevorzugt kleiner 0,5 Gew.-%, ganz bevorzugt kleiner 0,1 Gew.-%, ist.

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft antimikrobielle Gläser, hieraus gewonnene Glaskeramiken und Keramiken sowie Glaspulver und Glaskeramikpulver auf Basis von Phosphatgläsern, die eine antimikrobielle Wirkung aufweisen, wobei die Summe der Alkalioxidegehalt in der Zusammensetzung kleiner 1,5 Gew-%, bevorzugt kleiner 0,5 Gew-% ist, in einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Glas bis auf unvermeidbare Verunreinigungen frei von Alkalien. Gläser bzw. Glaskeramiken mit derartigen Gläsern als Ausgangsgläser oder Glas- bzw. Glaskeramikpulver basierend auf derartigen Gläsern werden in dieser Anmeldung als „alkalifrei“ bezeichnet. Der Begriff Glaspulver soll in vorliegender Anmeldung auch Glasfasern, Glasgranulate, Glaskugeln umfassen

**[0002]** Unter Alkalifreiheit wird hier verstanden, dass das Glas bis auf unvermeidbare Verunreinigungen d. h. < 0,5 Gew-%, die durch die verwendeten Rohstoffe eingebracht werden, frei von Alkalien ist.

**[0003]** In der US 5 290 544 werden wasserlösliche Gläser für die Anwendung in kosmetischen Produkten mit sehr geringen  $\text{SiO}_2$  und sehr hohen  $\text{B}_2\text{O}_3$  beziehungsweise hohen  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalten beschrieben. Die Gläser weisen Silberkonzentrationen < 0,5 Gew.-% auf. Diese Gläser besitzen eine extrem niedrige hydrolytische Beständigkeit und haben den Nachteil, sich in Wasser vollständig aufzulösen. Die antibakterielle Wirkung in diesen Gläsern wird durch die freiwerdenden Ag- und/oder Cu-Ionen bewirkt.

**[0004]** In der US 6 143 318 werden silberhaltige Phosphatgläser beschrieben, die als antimikrobielles Material für die Wundinfektionsbehandlung Kombinationen aus Cu, Ag und Zn verwenden. Der Nachteil dieser Gläser war die niedrige hydrolytische Beständigkeit, die sich darin ausdrückt, dass die Gläser vollständig wasserlöslich waren. Dieses Glas enthält kein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , das zur Einstellung der hydrolytischen Beständigkeit notwendig ist. Weiterhin ist die Konzentration von  $\text{Na}_2\text{O}$  mit 34 Mol-% sehr hoch. Dies bedingt, dass die Reaktivität des Glases sehr hoch ist und es sich relativ schnell komplett auflöst.

**[0005]** Phosphat- beziehungsweise Borophosphatgläser sind auch aus nachfolgenden Schriften  
JP-A-2001-247333 und JP-A 2001-247336

JP-A 2001-247335

JP-A 8175843

bekannt geworden

**[0006]** JP-A-2001-247333 beschreibt eine Glasfaser die in einem späteren Prozessschritt mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  antimikrobiell ausgerüstet wird.

**[0007]** JP-A 2001-247336 und JP-A 2001-247335 beschreiben ebenfalls eine Glaszusammensetzung, die in einem nachgeschalteten Prozessschritt durch  $\text{Ag}_2\text{O}$  antimikrobiell ausgerüstet wird

**[0008]** JP-A 8175843 beschreibt ein Glas das  $\text{ZnO}$  in sehr hoher Konzentrationen enthält (35–45 mol%  $\text{ZnO}$ ). Diese hohen  $\text{ZnO}$  Konzentrationen wirken sich negativ auf die chemische Beständigkeit der Gläser aus.

**[0009]** Die nachträgliche Zugabe von  $\text{Ag}_2\text{O}$  führt dazu, dass Kompositmaterialien ausgebildet werden, bei denen Silber bzw. Silberagglomerate an der Oberfläche der Glasphase angelagert werden, so dass keine homogene Verteilung des Silbers vorliegt.

**[0010]** In JP 92338129 wird ein lösliches Glas beschrieben, das frei von Alkali und Aluminium sein kann. Dieses Glas erzielt seine antimikrobielle Wirkung durch den Zusatz von Silber.

**[0011]** Aufgabe der Erfindung ist es eine Glaszusammensetzung frei von Alkali anzugeben, die eine antimikrobielle Wirkung aufweist, eine hohe chemische Beständigkeit sowie eine hohe Reaktivität.

**[0012]** Unter antimikrobieller Wirksamkeit wird hier eine biozide bzw. biostatische Wirkung umfassend Bakterien, Pilze, Algen, Hefen, etc. verstanden.

**[0013]** Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Glaszusammensetzung frei von Alkali gemäß Anspruch 1, eine Glaskeramik gemäß Anspruch 12 bzw. ein Glas- oder Glaskeramikpulver gemäß einem der Ansprüche 13 bis 17. Des Weiteren wird ein Kunststoff-Glas bzw. Glaskeramik-Komposit gemäß Anspruch 18 bzw. 19 zur Verfügung gestellt.

[0014] Bei der erfindungsgemäßen Glaszusammensetzung ist, falls  $\text{Ag}_2\text{O}$  eingebracht wird,  $\text{Ag}_2\text{O}$  im Gegen-  
satz zum Stand der Technik homogen im Glas verteilt.

[0015] Falls  $\text{Ag}_2\text{O} = 0$  enthält das Glas  $> 5$  Gew.%  $\text{ZnO}$  zur Erzielung der antimikrobiellen Wirkung. Dies ist insbesondere dann bevorzugt, wenn eine Verfärbung des Glases verhindert werden soll, da es bei Bestrahlung mit Licht bei silberhaltigen Gläsern zu einer Verfärbung kommen kann.

[0016] Eine Silberkonzentration von  $\leq 1$  Gew.% ist besonders bevorzugt, wenn eine starke antimikrobielle Wirksamkeit bei gleichzeitig geringer bzw. keiner Verfärbung der Gläser gefordert ist.

[0017] In einer fortgebildeten Ausführungsform ist die Glaszusammensetzung frei von Alkalien, frei von Aluminium sowie frei von Schwermetallen außer Zink. Durch die Zugabe von Zink wird die antimikrobielle Wirkung bei derartigen Glaszusammensetzungen verstärkt.

[0018] Die Glaszusammensetzung bzw. hieraus gewonnene Glaskeramiken bzw. hieraus gewonnene Glas-  
pulver bzw. Glaskeramikpulver sind für eine Verwendung in der Kosmetik/Medizin toxikologisch unbedenklich und frei von Schwermetallen bis auf Zn. Für eine Verwendung in Bereichen, in denen das Glas in direktem Kontakt mit dem Menschen, insbesondere Hautgewebe oder Körperflüssigkeiten kommt eignen sich besonders Zusammensetzungen, die frei von Alkalien und frei von Aluminium sind.

[0019] Sie können zur Konservierung der Produkte selbst sowie zur Erzielung einer antimikrobiellen Wirkung nach außen, d. h. einer Freisetzung von antimikrobiell wirksamen Substanzen, insbesondere Ionen wie z. B. Zink oder Silber verwendet werden.

[0020] Für die Verwendung der alkalifreien Glaszusammensetzungen bzw. Glaskeramiken bzw. Glaspulvern bzw. Glaskeramikpulvern, um eine antimikrobielle/biozide Wirkung in Produkten beispielsweise in Farben und Lacken zur Verfügung zu stellen, ist die toxikologische Unbedenklichkeit keine Bedingung, kann die Zusammensetzung  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  oder  $\text{CuO}$  enthalten.

[0021] Die erfindungsgemäßen alkalifreien Glaszusammensetzungen bzw. Glaskeramiken bzw. Glas- oder Glaskeramikpulver können auf diesem Gebiet zur Konservierung der Produkte selbst und/oder zur Erzielung einer antimikrobiellen Wirkung nach außen, d. h. einer Freisetzung von antimikrobiell wirksamen Substanzen, insbesondere Ionen wie z. B. Zink oder Silber verwendet werden.

[0022] Das Glas bzw. die Glaskeramik bzw. das Glas- oder Glaskeramikpulver kann bei ausreichender hoher hydrolytischer Beständigkeit auch als Coating, d. h. Schutzschicht, auf ein Polymer aufgebracht werden.

[0023] Ein weiterer Vorteil derartiger Zusammensetzung ist, dass Pulver aus derartige Glas- bzw. Glaszusammensetzungen den Vorteil bei Anwendung in bestimmten Kunststoffen oder Lacken umfassend Polymere haben, dass die Polymerkette nicht aufgebrochen und damit der Polymerwerkstoff nicht lokal zerstört wird.

[0024] Hierdurch wird sichergestellt, dass die mechanischen und optischen Eigenschaften des Polymerwerkstoffes nicht nachhaltig beeinträchtigt werden.

[0025] Insbesondere werden die Polymerketten, z. B. in Polycarbonaten, nicht angegriffen, so dass die mechanischen und optischen Eigenschaften von Polycarbonaten durch die erfindungsgemäßen Phosphatglas-  
pulver als Zuschlagstoffe nicht nachteilig beeinflusst werden.

[0026] Im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten silikatischen Gläser besitzen die hier beschriebenen Phosphatgläser eine höhere Reaktivität und somit eine bessere antimikrobielle Wirksamkeit. Weiterhin besitzen die hier beschriebenen Phosphatgläser eine niedrigere Glastemperatur ( $T_g$ ) und können somit bei niedrigeren Temperaturen und damit leichter verarbeitet werden. Weiterhin kann es bei Mischungen der hier beschriebenen relativ niedrig schmelzenden Gläser mit hochschmelzenden Polymeren zu einem teilweisen oder vollständigen Aufschmelzen der Gläser kommen, so dass die Gläser eine innigere Verbindung zum Polymer bilden, was bis zu einer extrem homogenen Verteilung im Polymer führen kann. Ein Aufschmelzen der Gläser wie beschrieben kann beispielsweise bei der Verarbeitung von erfindungsgemäßen Polymer-Glas-Kompositmaterialien zu Kunststoffhalbzeuge bzw. Kunststoffprodukte mit bioziden Eigenschaften erreicht werden. Diesbezüglich wird insbesondere auf das Aufschmelzen beim Extrudieren der Polymer-Glas-Kompositmaterialien verwiesen. Durch dieses Aufschmelzen wird die antimikrobielle Wirksamkeit erhöht sowie eine höhere Festigkeit des Polymer-Glas-Kompositmaterials erreicht. Weiterhin wird die Brenn-

barkeit bzw. Temperaturbeständigkeit des Materials erhöht. Bei den aus dem Stand der Technik, beispielsweise der PCT/EP03/00559 bekannten Silicatgläsern, die Kunststoffen zugemischt werden können, wird eine derartiges Aufschmelzen nicht beobachtet. Außerdem ist die antimikrobielle Wirkung von derartigen Mischungen deutlich geringer als bei Mischungen von Kunststoffen mit den erfindungsgemäßen Gläsern.

**[0027]** Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es eine Glaszusammensetzung bereitzustellen, die entzündungshemmende und wundheilende Eigenschaften besitzt. Dies ist insbesondere für eine Verwendung im Bereich der Kosmetik und Medizin von Vorteil.

**[0028]** In einer ersten Ausgestaltung der Erfindung wird die Aufgabe durch eine Glaszusammensetzung, die nachfolgende Komponenten umfasst, in Gew-% gelöst:

$P_2O_5$	> 66 – 80 Gew.-%
$SO_3$	0 – 20 Gew.-%
$B_2O_3$	0 – 1 Gew.-%
$Al_2O_3$	0 – 10 Gew.-%
$SiO_2$	0 – 10 Gew.-%
$CaO$	0 – 25 Gew.-%
$MgO$	0 – 15 Gew.-%
$SrO$	0 – 15 Gew.-%
$BaO$	0 – 15 Gew.-%
$ZnO$	1 – 25 Gew.-%
$Ag_2O$	0 – 10 Gew.-%
$CuO$	0 – 10 Gew.-%
$GeO_2$	0 – 10 Gew.-%
$TeO_2$	0 – 15 Gew.-%
$Cr_2O_3$	0 – 10 Gew.-%
J	0 – 10 Gew.-%
F	0 – 3 Gew.-%

wobei in der Zusammensetzung

die Summe der Alkalioxidgehalte kleiner 1,5 Gew-%, bevorzugt kleiner 0,5 Gew-% ganz bevorzugt kleiner 0,1 Gew.% sind.

**[0029]** In einer fortgebildeten Ausführungsform ist der Ag-Gehalt im Bereich  $0 \text{ Gew.-%} < Ag_2O \leq 2 \text{ Gew.-%}$ , besonders bevorzugt  $0 \text{ Gew.-%} < Ag_2O \leq 1 \text{ Gew.-%}$ . Bei den erfindungsgemäßen alkalifreien Gläsern beziehungsweise Glaskeramiken oder Glaspulvern, die ausgehend von der oben genannten Glaszusammensetzung erhalten werden, wird überraschenderweise in dem angegebenen Zusammensetzungsbereich eine ausreichende chemische Beständigkeit, eine hohe Reaktivität und ein hautneutraler bis neutraler pH Wert festgestellt. Das Glas, insbesondere jedoch das Glaspulver, weist eine biozide, zumindest jedoch biostatische Wirkung auf. Aufgrund des in wässriger Lösung hautneutralen bis pH-neutralen Wertes ist das Glas beziehungsweise hieraus gewonnene Glaspulver beziehungsweise die hieraus gewonnene Glaskeramik oder das hieraus gewonnene Glaskeramikpulver in Kontakt mit dem Menschen hautverträglich. Des weiteren ist das Glas toxi-kologisch unbedenklich. Die Belastung der Schwermetalle für Anwendungen bei denen das Material in direkten Kontakt mit dem Menschen kommt ist bevorzugt geringer als 20 ppm für Pb, geringer als 5 ppm für Cd, geringer als 5 ppm für As, geringer als 10 ppm für Sb, geringer als 1 ppm für Hg, geringer als 10 ppm für Ni. Bei Kontakt mit Wasser findet bei dem erfindungsgemäßen Glas ein Ionenaustausch, beispielsweise von Ca-Ionen zwischen der Glasoberfläche und dem flüssigen Medium statt. Durch Variation der glasbildenden, das heißt der netzwerkbildenden  $P_2O_5$ -Komponente kann die Reaktions- bzw. Lösungsgeschwindigkeit eingestellt werden. Durch den Ionenaustausch und die Auflösung des Glases wird die Freisetzungsraten biozider Ionen eingestellt. Um die chemische Beständigkeit des Glases den Anforderungen entsprechend, d. h. eine nicht zu niedrige hydrolytische Beständigkeit zu erhalten, enthält dieses Glas bevorzugt  $Al_2O_3$  in Konzentrationen  $> 6 \text{ Gew.-%}$ .

**[0030]** Durch den gezielten Einbau von netzwerkmodifizierenden Ionen wie z. B. Erdalkaliionen wird die Netzwerkbildung unterbrochen und die Reaktivität des Glases eingestellt, da z. B. bei hohem Erdalkaligehalten-Gehalt das Netzwerk lockerer ist und insoweit eingebrachte biozid wirkende Ionen wie Zn leichter abgegeben werden können.

**[0031]** Durch den Ionenaustausch der Ca-Ionen in wässriger Lösung sowie der nicht zum Aufbau des Glasnetzwerkes beitragenden OH-Gruppen des Phosphoroxids kann der pH-Wert auf einen hautneutralen Wert

eingestellt werden. Der Anteil der nicht zum Aufbau des Glasnetzwerkes beitragenden OH-Gruppen des Phosphoroxids kann zum einen durch die Gemengezusammensetzung definiert werden, zum anderen durch Schmelzparameter wie z. B. Schmelzdauer, Reinheit der Rohstoffe, und verwendete Tiegel bzw. Wannenmaterialien etc. beeinflusst werden.

**[0032]** Durch die gezielte Einstellung des CaO-Gehaltes in Verhältnis zum  $P_2O_5$ -Gehalt bzw. der nicht zum Aufbau des Glasnetzwerkes beitragenden OH-Gruppen des Phosphoroxids ist es möglich, den pH-Wert des Glases im Kontakt mit Wasser durch Variation der Glaszusammensetzung bzw. durch Variation der Schmelzparameter definiert einzustellen. Eine Einstellung über einen weiten pH-Wert-Bereich von 4,0 bis 8,5 wird erreicht, besonders bevorzugt 4,5 bis 7.

**[0033]** Besonders bevorzugt sind Gläser, die einen Anteil von  $CaO > 5$  Gew-% aufweisen, da das Ca eine besondere Funktion einnimmt. Bei Vorhandensein von Ca kann das Glas bioaktiv werden. Die Bioaktivität ist dadurch gekennzeichnet, dass sich u.a. eine Mineralschicht auf der Partikeloberfläche ausbildet, die sogenannte Hydroxylapatit-Schicht. Diese Schicht ist dem Hartgewebe des menschlichen Organismus sehr ähnlich und ist deswegen sowohl mit dem Hartgewebe als auch mit Weichgewebe sehr verträglich.

**[0034]** Liegt eine Glaszusammensetzung vor, bei der eine antimikrobielle Wirkung des Glases durch Ionen wie Zink oder auch geringe Gehalte an Silber verursacht wird, so wird diese antimikrobielle Wirkung zusätzlich durch freigesetzte Erdalkaliionen wie beispielsweise Ca, Ba unterstützt.

**[0035]** In einer ganz besonders bevorzugte Ausführungsform enthält die Glaszusammensetzung Ca und Zn im Verhältnissen von 1:1 bis 1:2 in Gew.%.

**[0036]** Beispielsweise wird dies durch eine Ausführungsform erreicht, die 8 Gew-% CaO und 8,5 Gew-% ZnO enthält

**[0037]** Diese bevorzugte Ausführungsform mit Ca und Zn im Verhältnis von 1:1 bis 1:2 zeichnet sich dadurch aus, dass sie zum einen die gewünschte antimikrobielle Wirkung besitzt, andererseits auch besonders „biokompatibel“, d. h. besonders verträglich im Kontakt mit Körpergewebe ist.

**[0038]** Die Ausführungsformen der Erfindung, die sich durch eine toxikologische Unbedenklichkeit auszeichnen ist besonders für eine Verwendung in Cremes bzw. Lotionen oder ähnlichen Darreichungsformen geeignet um sie auf die Haut aufzubringen.

**[0039]** Auf dem Gebiet der Medizin sind die Verringerung bzw. Vermeidung von Hautirritationen wie Hautrötung, Reizung sowie die Versorgung von Wunden im kosmetischen und medizinischen Bereich mögliche Anwendungen.

**[0040]** Ein weiteres Anwendungsfeld ist die Konservierung von Lebensmitteln.

**[0041]** Für Anwendungen in Bereichen, in denen das Glas, die hieraus gewonnene Glaskeramik oder Glas- oder Glaskeramikpulver in Kontakt mit dem Menschen kommen, beispielsweise bei Anwendungen im Bereich der Medizin, der Kosmetik etc. ist das Glas bevorzugt frei von anderen Schwermetallen. Bei derartigen Anwendungen werden bevorzugt auch besonders reine Rohstoffe verwendet.

**[0042]** Die biozide beziehungsweise biostatische Wirkung des erfindungsgemäßen Glases beziehungsweise hieraus gewonnenen Glaspulvers beziehungsweise der aus diesen Ausgangsgläsern gewonnenen erfindungsgemäßen Glaskeramiken, wird durch Ionenfreisetzung in einem flüssigen Medium, insbesondere in Wasser, verursacht. Die Gläser beziehungsweise die hieraus erhaltenen Glaspulver und Glaskeramiken weisen gegenüber Bakterien, Pilzen, Algen sowie Viren eine biozide Wirkung auf. Diese Wirkung wird insbesondere durch das Vorhandensein von Zink verursacht.

**[0043]** Für Anwendung in Bereichen, in denen kein direkter Kontakt mit dem Menschen vorliegt, können die erfindungsgemäßen Gläser beziehungsweise Glaspulver beziehungsweise Glaskeramiken zur Erzielung einer besonders starken bioziden Wirkung auch Schwermetallionen in höherer Konzentration aufweisen. Derartige Schwermetallionen sind Cu, Ge, Te und Cr. Gläser beziehungsweise Glaspulver beziehungsweise Glaskeramiken gemäß der Erfindung können Polymeren, Farben und Lacken zugegeben werden.

**[0044]** Ein bevorzugtes Anwendungsfeld der Gläser oder der hieraus gewonnenen Glaskeramik, Glaspulver

oder Glaskeramikpulver gemäß der Erfindung ist die Verwendung in Polymeren zur Erzielung einer bioziden bzw. biostatischen Wirkung. Zum einen kann eine Konservierung des Polymers selbst im Vordergrund stehen, d. h. das Polymer vor Bakterien und Pilzbefall zu schützen. Weiterhin kann hiermit eine biostatische bzw. biozide Polymeroberfläche geschaffen werden, wobei möglichst keine biozid wirksamen Stoffe, z. B. Ionen, an die Umgebung abgegeben werden sollen. Ein weiteres Ziel kann die Bereitstellung eines Polymeren sein, das insbesondere biozid wirksame Stoffe freisetzt.

[0045] In einem weiteren Aspekt der Erfindung wird daher ein Kunststoff-Glas-Komposit-Material zur Verfügung gestellt, wobei das Kunststoff-Glas-Komposit-Material umfasst:

- ein Kunststoffmaterial
- ein Glas und/oder – eine Glaskeramik basierend auf einer
- Glaszusammensetzung umfassend in Gew-%

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	> 66 – 80 Gew.-%
SO <sub>3</sub>	0 – 20 Gew.-%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 – 1 Gew.-%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 – 10 Gew.-%
SiO <sub>2</sub>	0 – 10 Gew.-%
CaO	0 – 25 Gew.-%
MgO	0 – 15 Gew.-%
SrO	0 – 15 Gew.-%
BaO	0 – 15 Gew.-%
ZnO	1 – 25 Gew.-%
Ag <sub>2</sub> O	0 – 10 Gew.-%
CuO	0 – 10 Gew.-%
GeO <sub>2</sub>	0 – 10 Gew.-%
TeO <sub>2</sub>	0 – 15 Gew.-%
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 – 10 Gew.-%
J	0 – 10 Gew.-%
F	0 – 3 Gew.-%

[0046] Überraschenderweise hat sich herausgestellt, dass eine starke antimikrobielle Wirkung auch ohne das Vorhandensein von Alkalien in der Glasmatrix erzielt wird. Über den Gehalt an Alkalionen wird gewöhnlich die Reaktivität des Glases eingestellt und somit die Stärke der antimikrobiellen Wirkung sowohl zeitlich als auch quantitativ. In den hier beschriebenen Gläsern kann eine unterschiedliche Reaktivität auch ohne Alkalionen eingestellt werden. Bei erfindungsgemäßen Gläsern werden durch Reaktionen an der Oberfläche des Glases Erdalkalien des Glases durch H<sup>+</sup>-Ionen des wässrigen Mediums ausgetauscht. Durch Zugabe von antimikrobiell wirkenden Ionen wie Zn kann die antimikrobielle Wirkung der Glaszusammensetzung noch verstärkt werden. Bei den erfindungsgemäßen Glas- bzw. Glaskeramikzusammensetzung kann somit durch Variation des Erdalkaligehaltes sowie auch durch das antimikrobiell wirksame Zink selbst die antimikrobielle Wirkung eingestellt werden.

[0047] Bei einer Zugabe derartiger Glaszusammensetzung oder Glaskeramiken oder Glaspulver oder Glaskeramikpulver aus derartigen alkalifreien Glaszusammensetzungen zu Polymeren wird erwartet, dass sie aufgrund der Abschirmung von wässrigen Medien nur ungenügend antimikrobiell sind, da sie vom Polymeren gekapselt werden. Überraschenderweise hat sich herausgestellt, dass aber schon durch Zusatz von sehr geringen Mengen an bioziden Ionen wie Ag, Zn, Cr, Cu, eine signifikante antimikrobielle Wirkung des Glases, der Glaskeramik, des Glaspulvers oder des Glaskeramikpulvers auftritt.

[0048] Dies ist deswegen überraschend, weil schon der sehr geringe Wassergehalt, der in konventionell hergestellten Polymer ausreicht, um biozide Ionen in der Glasmatrix zu „aktivieren“ und somit eine antimikrobielle Langzeitwirkung zu erzielen. Wird das Polymer-Glas-Komposit, das derartige Glaszusammensetzungen, Glaskeramiken, Glaspulver oder Glaskeramikpulver enthält erwärmt, so kann das Glas je nach eingestellter Verarbeitungstemperatur teilweise aufschmelzen, wodurch die antimikrobielle Wirkung erhöht wird. Auch andere Eigenschaften des Komposit-Materials wie z. B. die Festigkeit werden positiv beeinflusst.

[0049] In einer weitergebildeten Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, dass die Glaszusammensetzung auch Ca und Zn umfasst und die Summe aus CaO und ZnO im Bereich 5 – 40 Gew-% in dieser Glaszusammensetzung liegt.

**[0050]** Wie zuvor ausgeführt, zeigen die alkalifreien Gläser mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beziehungsweise die hieraus gewonnenen Glaskeramiken, Glaspulver oder Glaskeramikpulver eine biostatische beziehungsweise biozide Wirkung in Polymere. Diese kann dazu genutzt werden, Polymere zu konservieren, insbesondere vor Pilzbefall oder Zersetzung durch Bakterien zu schützen. Denkbar ist auch die Ausrüstung eines Polymeren mit einer antimikrobiellen Oberfläche. Eine solche antimikrobielle Oberfläche soll möglichst keine Freisetzung beziehungsweise Abgabe von antimikrobiell wirksamen Substanzen, insbesondere Ionen nach außen, d. h. außerhalb der Polymeroberfläche erfolgen.

**[0051]** Auch ermöglichen die erfindungsgemäßen alkalifreien Gläser eine langsame Freisetzung von antimikrobiell wirksamen Ionen aus einer Polymermatrix. Hierbei spielt der Wassergehalt des Polymers sowie die Diffusion, der in der Polymermatrix mobilen Ionen die entscheidende Rolle. Im Allgemeinen sind hier auch die Gehalte an bioziden Ionen in der Glasmatrix höher bzw. die Konzentration des Glases im Polymer als in der oben genannten Anwendung. Diese Freisetzung kann verbunden sein mit einer teilweisen oder kompletten Auflösung des Glases. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform löst sich auch die Polymermatrix teilweise oder vollständigen auf. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die Polymermatrix wasserlöslich ist.

**[0052]** In einer weitergebildeten Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, dass das alkalifreie Glas, die hieraus gewonnene Glaskeramik sowie das hieraus gewonnene Glas- oder Glaskeramikpulver bei einer ausreichenden hydrolytischen Beständigkeit nicht im Polymer selbst enthalten ist, sondern auch als Coating oder Schutzschicht auf das Polymer aufgebracht werden kann.

**[0053]** Um eine Verträglichkeit mit dem Polymer zu gewährleisten und um die Reaktivität einzustellen beträgt der Anteil CaO bevorzugt mehr als 1 Gew.-%, bevorzugt mehr als 7.7 Gew.-%. Ein weiterer Vorteil eines CaO-Gehaltes größer 1 Gew.-% liegt in der Erhöhung der Temperaturbelastbarkeit des Glases.

**[0054]** Weitere Anwendungsfelder der hier beschriebenen alkalifreien Gläser stellt die Verwendung in Farben und Lacken dar. Ziel ist Konservierung der Farben und/oder Erzielung einer bioziden/biostatischen Schicht oder einer bioziden Wirkung nach außen, z. B. bei Befall einer Fläche mit Schimmel.

**[0055]** Aufgrund des hohen Phosphorgehaltes können die erfindungsgemäßen alkalifreien Gläser, Glaspulver, Glaskeramiken oder Glaskeramikpulver neben der bioziden Wirkung durch Ionenaustausch bzw. Ionenfreisetzung auch eine bioaktive Wirkung aufweisen. Die erfindungsgemäßen alkalifreien Gläser, Glaskeramiken, Glaspulver oder Glaskeramikpulver sind daher besonders biokompatibel, d. h. besonders verträglich mit KörpERGEWEBE.

**[0056]** In einer bevorzugten Ausführungsform kann der Schwermetallgehalt durch den vollständigen oder teilweisen Ersatz von Zn bevorzugt durch Ca, aber auch Mg, verringert werden. Derartige Substanzen gewährleisten eine gute Umweltverträglichkeit.

**[0057]** Bei den erfindungsgemäßen alkalifreien Gläsern, Glaspulvern, Glaskeramiken oder Glaskeramikpulvern werden durch Reaktionen an der Glasoberfläche bzw. partielle Auflösung des Glases Ionen ausgetauscht bzw. freigesetzt. Die antimikrobielle Wirkung beruht somit unter anderem auf einer Freisetzung von Ionen. Die antimikrobielle Wirkung durch Ionenaustausch bzw. -freisetzung beeinträchtigen das Zellwachstum.

**[0058]** Neben der Abgabe spielt die in die Systeme eingebrachte antimikrobielle Glasoberfläche auch eine Rolle. Die antimikrobielle Wirkung der Glasoberfläche beruht ebenfalls auf dem Vorhanden sein von antimikrobiell wirkenden Ionen. Weiterhin ist aber auch bekannt, dass Oberflächenladungen, d. h. das Zetapotential von Pulvern eine antimikrobielle Wirkung insbesondere auf Gram negative Bakterien haben kann. So geht von positiven Oberflächenladungen auf Gram negative Bakterien eine antimikrobielle Wirkung aus, das positive Oberflächenladungen Bakterien anzeigen, aber Gram negative Bakterien nicht auf Oberflächen mit positivem Zetapotential wachsen, d. h. sich mehrern können. Diesbezüglich wird auf Bart Gottenbos et al. Materials in Medicine 10 (1999) 853–855 Oberfläche von Polymeren verwiesen.

**[0059]** Antimikrobielle Effekte in Pulvern mit positiver Oberflächenladung werden in Speier et al. Journal of Colloid and Interface Science 89 68–76 (1982) Kenawy et al. Journal of controlled release 50, 145–52 (1998) beschrieben.

**[0060]** Durch Variation der glasbildenden, d. h. der netzwerkbildenden  $P_2O_5$ -Komponente kann die Lösungsgeschwindigkeit des Glases eingestellt werden. Durch den Ionenaustausch und die Auflösung des Glases wird die Freisetzungsraten biozider Ionen eingestellt.

**[0061]** Insbesondere kann durch die Freisetzung von Phosphaten in wässriger Lösung der pH-Wert gezielt eingestellt werden, insbesondere auf einen hautneutralen Wert.

**[0062]** Durch den gezielten Einbau von Erdalkalionen wie z. B: CaO oder ZnO wird die Netzwerkbildung unterbrochen und die Reaktivität des Glases eingestellt, da bei hohem CaO-Gehalt das Netzwerk lockerer ist und insoweit eingebrachte biozid wirkende Ionen wie Zn, Ag leichter abgegeben werden können. Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Gläser, die CaO umfassen, insbesondere mit einem Gewichtanteil größer als 5 Gew-%, da bei Vorhandensein von Ca das Glas bioaktiv wird. Besonders bevorzugte Ausführungsformen enthalten Ca und Zn im Verhältnis 1:1 bis 1:2 Gew-%.

**[0063]** Durch den Ionenaustausch der Ca-Ionen in wässriger Lösung kann der pH-Wert auf einen neutralen Wert, beispielsweise pH = 7 eingestellt werden. Wird der  $P_2O_5$ -Gehalt erhöht bzw. durch Schmelzparameter wie z.B. der Schmelzdauer, Reinheit der Rohstoffe, etc. das Netzwerk des Glases variiert, z. B. dadurch, dass der Anteil freier OH-Gruppen des Phosphoroxids variiert, so kann auch eine Verschiebung ins leicht saure Milieu erreicht werden, so dass sich ein hautneutraler pH-Wert von pH = 5,5 ergibt.

**[0064]** Durch die gezielte Einstellung des CaO-Gehaltes in Verhältnis zum Gehalt der netzwerkbildenden Komponente  $P_2O_5$  ist es möglich, den pH-Wert des Glases im Kontakt mit Wasser durch Variation der Glaszusammensetzung definiert einzustellen. Eine Einstellung über einen weiten pH-Wert-Bereich von 4 bis 8 wird erreicht.

**[0065]** Die biozide beziehungsweise biostatische Wirkung des erfindungsgemäßen alkalifreien Glases beziehungsweise hieraus gewonnen Glaspulvers beziehungsweise der aus diesen Ausgangsgläsern gewonnen erfindungsgemäßen Glaskeramiken oder Glaskeramikpulver, wird durch Ionenfreisetzung in einem flüssigen Medium, insbesondere in Wasser, verursacht. Die alkalifreien Gläser beziehungsweise die hieraus erhaltenen Glaspulver und Glaskeramiken weisen gegenüber Bakterien, Pilzen sowie Viren eine biozide Wirkung auf.

**[0066]** Aus den hier beschriebenen alkalifreien Gläser können Glaskeramiken bzw. Keramiken erhalten werden. Diese werden durch einen nachgeschalteten Temperschritt entweder am Halbzeug (bspw. den Glasbändern oder Ribbons) oder am Produkt, beispielsweise am Glaspulver oder den Glasfasern hergestellt. Im Anschluss an den Temperschritt kann eine erneute Mahlung notwendig sein, um die gewünschte Partikelgröße einzustellen.

**[0067]** Mit Hilfe von Mahlprozessen können die Glaszusammensetzungen zu Glaspulver mit Partikelgrößen < 100 µm gemahlen werden. Als zweckmäßig haben sich Partikelgrößen < 50 µm bzw. 20 µm erwiesen. Besonders geeignet sind Partikelgrößen < 10 µm sowie kleiner 5 µm. Als ganz besonders geeignet haben sich Partikelgrößen < 2 µm herausgestellt.

**[0068]** Der Mahlprozess kann sowohl trocken als auch mit nichtwässrigen bzw. wässrigen Mahlmedien durchgeführt werden.

**[0069]** Mischungen verschiedener Glaspulver aus dem Zusammensetzungsbereich mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Korngrößen sind möglich, um bestimmte Effekte zu kombinieren.

**[0070]** Je nach Partikelgröße, Konzentration und der Zusammensetzung des Pulvers werden pH-Werte von 4,0 bis zu 8,0 erreicht.

**[0071]** Mischungen von Glaspulvern mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Korngrößen können zur Einstellung spezieller Eigenschaften der einzelnen Glaspulver synergistisch kombiniert werden. So ist es beispielsweise möglich, die antimikrobielle Wirkung des Glaspulvers durch die Partikelgröße zu steuern.

**[0072]** Das Glas des Glaspulvers enthält  $P_2O_5$  als Netzwerkbildner, wobei der Vernetzungsgrad unter anderem durch Schmelzparameter beeinflusst werden kann.

**[0073]** Erdalkalioxide sind zum Aufbau des Glasnetzwerkes notwendig. Durch den Anteil an Erdalkalioxiden in der Glaszusammensetzung kann die gewünschte Reaktivität des Glases eingestellt werden.

**[0074]** Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Gläser, die CaO umfassen, insbesondere mit einem Gewichtsanteil größer als 5 Gew-%, da bei Vorhandensein von Ca das Glas besonders verträglich gegenüber Körpergewebe ist.

[0075] Die Menge an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dient der Erhöhung der chemischen Beständigkeit der Kristallisationsstabilität sowie der Steuerung der antimikrobiellen Wirkung. Es trägt außerdem teilweise zum Aufbau des Glasnetzwerkes bei..

[0076]  $\text{ZnO}$  ist eine wesentliche Komponente für die Heißformgebungseigenschaften des Glases. Es verbessert die Kristallisationsstabilität und erhöht die Oberflächenspannung.

[0077] Es besitzt antimikrobielle Eigenschaften und wird in einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung zur Erzielung einer antimikrobiellen Wirkung verwandt bei Zusammensetzung die bis auf Zink frei von anderen Schwermetallen ist.

[0078] Außerdem kann es den entzündungshemmenden und wundheilenden Effekt unterstützen. Zur Erzielung einer entzündungshemmenden und wundheilenden Wirkung können bis zu 20 Gew.-%  $\text{ZnO}$  enthalten sein. Eine bevorzugte Ausführung enthält > 10 Gew.-%  $\text{ZnO}$  oder > 12 Gew.-%  $\text{ZnO}$ .

[0079] Die antimikrobielle Wirkung kann durch biozid wirksame Ionen wie z. B.  $\text{Ag}$ ,  $\text{Te}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cu}$ , die in die Glasmatrix eingebaut werden gesteigert werden. Geeignete Stoffe hierfür sind  $\text{Ag}_2\text{O}$  oder  $\text{CuO}$ .

[0080] Neben dem direkten Einbringen in die Glasmatrix während des Schmelzprozesses können diese Ionen auch über einen Ionenaustausch nur in die Oberflächenbereiche des Glases eingebracht werden.

[0081] Um die antimikrobielle Wirkung des Grundglases zu verstärken, können  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  als antimikrobiell wirkende Zusätze zugegeben werden.

[0082] Das erfindungsgemäße Glas ruft in einer besonders bevorzugten Ausführungsform keine hautirritierenden Wirkungen hervor.

[0083] Durch eine Kombination der pH-Wirkung, der Wirkung durch Oberflächeneffekte und der  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$  oder  $\text{Zn}$ -Abgabe kann eine erhebliche Steigerung der antimikrobiellen Wirkung erzielt werden, die über die Summe der Einzelwirkungen deutlich hinausgeht. Die in das Produkt freigesetzte Konzentration von  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ -Ionen kann hierbei deutlich unter 1 ppm liegen.

[0084] Die Einbringung des  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$  kann hierbei entweder bereits bei der Schmelze durch entsprechende Salze erfolgen oder aber durch Ionenaustausch des Glases nach der Schmelze.

[0085] Zur Erzielung von Farbwirkungen bspw. bei Anwendungen in Farben und Lacken können den Gläsern einzelne oder auch mehrere farbgebende Komponenten wie z. B.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_5$  in einer Gesamtkonzentration kleiner 4 Gew.-%, vorzugsweise kleiner 1 Gew.-% zugesetzt werden.

[0086] Gläser, Glaspulver, Glaskeramiken oder Glaskeramikpulver mit innerhalb des beanspruchten Zusammensetzungsbereiches liegender Zusammensetzung erfüllen alle Anforderungen bezüglich eines Einsatzes in den Bereichen Papierhygiene, Kosmetik, Farben, Lacken, Polymere, Putzen, Medizinprodukten, kosmetischen Anwendungen, Nahrungsmittelzusatz sowie Verwendung in Deoprodukten, Anti-Transpiranten sowie in Produkten zur Behandlung von Hautirritationen, akuten und chronischen Wunden sowie im Bereich der Zahnpflege/Zahnhygiene und Mundpflege/Mundhygiene sowie als Dentalmaterialien beispielsweise für Zahntüpfelungen, Kronen, Inlets, etc.

[0087] Das Glaspulver kann in jeder geeigneten Form eingesetzt werden. Mischungen unterschiedlicher Glaspulver aus dem Zusammensetzungsbereich mit unterschiedlichen Zusammensetzungen sind ebenfalls möglich. Die Mischung mit anderen Glaspulvern ist ebenfalls möglich, um bestimmte Effekte zu kombinieren.

[0088] Komponenten wie Fluor können je nach Anwendungsgebiet dem Glas bis zu Konzentrationen von in Summe 5 Gew.-% zugesetzt werden. Diese Ausführungsform findet besonders im Bereich der Zahnpflege und Zahnhygiene Anwendung, da neben der antimikrobiellen und entzündungshemmenden Wirkung durch diese Ausführungsform Fluor in geringen Konzentrationen freigesetzt werden kann, das den Zahnschmelz härtet.

[0089] Eine besonders bevorzugte Anwendung ist die Verwendung der beschriebenen Gläser für Dentalmaterialien. Insbesondere für Zahntüpfelungen, Kronen, Inlets, Besonders bevorzugt ist hierbei die Verwendung als Compositwerkstoff mit Polymerwerkstoffen.

**[0090]** Ohne den Einsatz der beschriebenen alkali-freien Gläser im Polymerbereich damit einzuschränken, gibt es Polymere, die sich besonders zur Zugabe von der hier beschriebenen Gläser eignen. Dies sind insbesondere PMMA; PVC; PTFE; Polystyrol; Polyacrylat; Polyethylen; Polyester; Polycarbonat; PGA bioabbaubares Polymer; LGA bioabbaubares Polymer oder die Biopolymere Kollagen; Fibrin; Chitin; Chitosan; Polyamide; Polycarbonate; Polyester; Polyimide; Polyharnstoff; Polyurethane; Organische Fluoropolymere; Polyacrylamide und Polyacrylsäuren; Polyacrylate; Polymethacrylate; Polyolefine; Polystyrene und Styren-Copolymere; Polyvinylester; Polyvinylether; Polyvinylidenchlorid; Vinylpolymere; Polyoxymethylene; Polyaziridine; Polyoxoalkylene; Synthetische Harze bzw. Alkyl-Harze, Amino-Harze, Epoxy-Harze, Phenolische-Harze oder ungesättigte Polyester-Harze; elektrisch leitende Polymere; Hochtemperatur-Polymere; anorganische Polymere; Polyphenyloxid-Silicone; Biopolymere wie beispielsweise Cellulose, Cellulose-Ester, Cellulose-Ether, Enzyme, Gelatine, natürliche Harze, Nukleinsäuren, Polysaccharide, Proteine, Seide, Stärke oder Wolle.

**[0091]** Besonders bevorzugt ist die Verwendung der hier beschriebenen Gläser für Polymere, die bekanntermaßen eine Alkali-Unverträglichkeit zeigen können, wie beispielsweise Polycarbonate, bei denen es durch die Alkaliionen zu Kettenbrüche kommen kann.

**[0092]** Insbesondere eignen sie sich für die Verwendung in folgenden Produkten, beispielsweise als antimikrobieller Zusatz in Polymeren:

Schneidbrettern  
 Handschuhe  
 Müllheimer  
 Messergriffe  
 Essbesteck, beispielsweise Chopsticks  
 Tabletts  
 Tischdecken  
 Kühlschränken  
 Spülmaschinen  
 Wäschetrocknern  
 Waschmaschinen  
 Telefone  
 Tastaturen  
 Bügeleisen  
 Reiskocher  
 Lenkräder  
 Autoamaturen  
 Armlehnen  
 Schlüssel  
 Türgriff  
 Ascher  
 Schaltgriff  
 Schalter  
 Kugelschreiber  
 Disketten  
 Audio-Video-Kassetten  
 Compact Disks (CD)  
 Clipboard

**[0093]** Des weiteren können derartige Gläser, Glaskeramiken, Glaspulver oder auch Glaskeramikpulver auch im Bereich der Bekleidungsindustrie, vorzugsweise als Zusatz zu Kunstfasern, Verwendung finden. Ein Einsatz in

Kleidungsstücken  
 Socken  
 Unterwäsche  
 Handtüchern  
 Toilettentüchern  
 Tapeten  
 Kissenbezügen  
 Kissenfüllungen  
 Badekleidung  
 Bademützen

ist denkbar.

**[0094]** Weitere Produkte auf Kunstfaser- oder Polymerbasis die das erfindungsgemäße Glas, die erfindungsgemäße Glaskeramik, ein hieraus gewonnenes Glas- oder Glaskeramikpulver enthalten können sind:

Teppichböden  
Kontaktlinsen  
Kontaktlinsenhalter-Gefäße  
Spielsand  
Plastikgeld  
Papiergele  
Spielzeug  
Armbanduhr  
Taucherkleidung

**[0095]** Insbesondere für die Verwendung in Fasern für Teppichböden ist das antimikrobielle Glaspulver als Zumischung zu den Fasern besonders geeignet.

**[0096]** Das in dieser Erfindung beschriebene Glas beziehungsweise die hieraus gewonnene Glaskeramik oder das hieraus gewonnene Glas- oder Glaskeramikpulver, das durch Mahlen erhalten wird, ist wasserlöslich, aber verfügt über ausreichende chemische Beständigkeit. Das Glas beziehungsweise Glaspulver wirkt in erster Linie durch Ionenaustausch bzw. Ionenabgabe, was mit einer Oberflächenreaktion, und Metallionen-Freisetzung verbunden ist.

**[0097]** Überraschenderweise zeigen die Glas- oder Glaskeramikpulver gemäß der Erfindung eine hohe Reaktivität und einen höheren antimikrobiellen Effekt als die Gruppe der bioaktiven, alkalifreien Gläser, die im Stand der Technik beschrieben wurden, oder Glaspulvern, die aus derartigen Gläsern hergestellt wurden.

**[0098]** Die Erfindung soll nachfolgend anhand der Ausführungsbeispiele beschrieben werden.

**[0099]** Die beschriebenen Gläser können neben dem konventionellen Schmelzprozess auch über Sol-Gel Verfahren hergestellt werden.

**[0100]** Das Glas wurde aus den Rohstoffen in einem Platin-Tiegel erschmolzen, und anschließend zu Ribbons verarbeitet. Die Ribbons wurden mittels Trockenmahlung zu Pulver mit einer Partikelgröße  $d_{50} = 4 \mu\text{m}$  weiterverarbeitet.

**[0101]** In Tabelle 1 werden die Zusammensetzungen und Eigenschaften von alkalifreien Gläsern angegeben, die zu den erfindungsgemäßen Glaspulvern gemahlen werden können. Die Zusammensetzungen beziehen sich auf Synthesewerte in Gew.-% auf Oxidbasis.

Tabelle 1: Zusammensetzungen (Synthesewerte) [Gew.-%] von erfindungsgemäßen Glaszusammensetzungen

	Ausf. 1	Ausf. 2	Ausf. 3	Ausf. 4	Ausf. 5	Ausf. 6	Ausf. 7	Ausf. 8	Ausf. 9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	65,9	65,9	75	67	72	67	70	80	70
SO <sub>3</sub>									
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			1						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,2	6,2	0	0	5	5	4	3	3
SiO <sub>2</sub>									
CaO	11,9	11,9	13	11	20	8	5	5	
MgO			8,5						5
SrO								2,7	
BaO						5			
ZnO	15	16	2	22	2	20	15	9	21,2
Ag <sub>2</sub> O	1		0,5		1		0,5		
CuO									0,5
GeO <sub>2</sub>									0,2
TeO <sub>2</sub>						0,5			
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>									0,1
J							0,3		

[0102] In Tabelle 2 ist die antimikrobielle Wirkung für das Ausführungsbeispiel 1 gemäß Tabelle 1 angegeben. Es wurden 0,001 Gew-% Glaspulver mit einer Partikelgrösse von d<sub>50</sub> = 4 µm des Ausführungsbeispiels 1 in einer wässrigen Suspension gemessen.

Tabelle 2: Antibakterielle Wirkung der Pulver nach Europ. Pharmakopoe (3. Auflage) in 0,001 Gew.-% wässriger Suspension:

Ausführungsbeispiel 1 gemäß Tabelle 1; Korngröße 4 µm

	E.coli	P. aeruginosa	S. aureus	C. albicans	A. niger
Start	240000	340000	240000	330000	280000
2 Tage	0	0	0	55000	220000

7 Tage	0	0	0	40000	200000
14 Tage	0	0	0	0	0
21 Tage	0	0	0	0	0
28 Tage	0	0	0	0	0

[0103] Die Tabelle 4 ist die antimikrobielle Wirkung für das Ausführungsbeispiel 2 gemäß Tabelle 1 angege-

ben. Es wurden 0,01 Gew-% Glaspulver mit einer Partikelgrösse von  $d50 = 4 \mu\text{m}$  des Ausführungsbeispiels 2 in einer wässrigen Suspension gemessen.

Tabelle 3: Antibakterielle Wirkung der Pulver nach Europ. Pharmakopoe (3. Auflage) in 0,01 Gew-% wässriger Suspension:

Ausführungsbeispiel 2 gemäß Tabelle 1: Korngröße 4  $\mu\text{m}$

	E.coli	P. aeruginosa	S. aureus	C. albicans	A. niger
<b>Start</b>	240000	340000	240000	330000	280000
<b>2 Tage</b>	0	100	100	32000	260000
<b>7 Tage</b>	0	0	0	12000	240000
<b>14 Tage</b>	0	0	0	4400	200000
<b>21 Tage</b>	0	0	0	1000	140000
<b>28 Tage</b>	0	0	0	1000	140000

**[0104]** Nachfolgend ist die antimikrobielle Wirksamkeit eines Glaspulver mit einer Partikelgröße von  $d50$  von ca. 4  $\mu\text{m}$  und einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 1 in Tabelle 1 in einem Proliferationstest beschreiben.

**[0105]** Bei einem Proliferationstest handelt es sich um ein Testverfahren, mit dessen Hilfe die Wirksamkeit von antimikrobiellen Oberflächen quantifiziert werden kann. Hierbei wird vereinfacht gesagt, die antimikrobielle Wirksamkeit der Oberfläche darüber charakterisiert, ob und wieviele Tochterzellen in ein umgebendes Nährmedium abgegeben werden. Die Durchführung des Tests ist beschrieben in T. Bechert, P. Steinrücke, G. Gugenbichler, *Nature Medicine*, Volume 6, Number 8, September 2000, S. 1053–1056.

**[0106]** Das Glaspulver wurde homogen in eine Polymer eingebracht.

**[0107]** Als Keim wurde Staphylokokkus Epidermidis verwandt. Bei diesem Keim handelt es sich um ein Bakterium, das auf der Haut vorkommt.

**[0108]** In Tabelle 5–6 ist für verschiedene Polymermatrices die beobachtete Proliferation über 48 h gezeigt für ein Glaspulver mit einer Partikelgröße zwischen  $d50$  von 4  $\mu\text{m}$  und einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 1, das homogen in den jeweils angegebenen Konzentrationen (Gew.-%) in Acrylonitril-Butadien-Styrene (ABS) und Polystyrol (PS) eingebracht wurde. Sowohl Acrylonitril-Butadien-Styrene (ABS) wie Polystyrol sind Polymere, deren Ketten durch einen zu hohen Alkaligehalt des Glases angegriffen werden können. Ein Komposit-Material dieser Polymere mit dem erfundungsgemäßen Gläsern führt daher zu sehr langzeitstabilen Polymer-Glas-Komposit-Materialien mit hoher antimikrobieller Wirkung

**[0109]** Unter Onset OD wird die optische Dichte im umgebenden Nährmedium verstanden. Durch Proliferation (Bildung von Tochterzellen) und Abgabe der Zellen von der Oberfläche in das umgebende Nährmedium erfolgt eine Beeinträchtigung der Transmission des Nährmediums. Diese Absorption bei bestimmten Wellenlängen korreliert mit der antimikrobiellen Wirksamkeit der Oberfläche. Je höher der Onset OD Wert, desto stärker antimikrobiell wirksam ist die Oberfläche.

Tabelle 4:

Ausführungsbeispiel 1:

Verwendetes Polymer: ABS (Acrylonitril-Butadien-Styrene)

	0,50%	2,00%
Onset OD (absolut)	11,6	20,8
Bewertung	keine Aktivität	antimikrobiell

Tabelle 5:

Ausführungsbeispiel 1:

Verwendetes Polymer: PS (Polystyrol)

	0,50%	2,00%
Onset OD (absolut)	22,1	limit
Bewertung	keine Aktivität	bakterizid

Ausführungsbeispiel 2:

Verwendetes Polymer: PS (Polystyrol)

	0,50%	2,00%
Onset OD (absolut)	8	11,4
Bewertung	keine Aktivität	gering antimikrobiell

**[0110]** Mit der erfindungsgemäßen Glaszusammensetzung wird erstmalig eine Glaszusammensetzung angegeben, die frei von Alkalionen ist und eine antimikrobielle Wirkung aufweist. Insbesondere zeigen Glaspulver bzw. Glaskeramikpulver einer derartigen Glaszusammensetzung auch dann eine antimikrobielle Wirkung, wenn sie in einer Polymermatrix eingeschlossen sind.

**[0111]** Des weiteren wird ein Polymer-Glas-Komposit angegeben, das eine derartige Glaszusammensetzung umfasst und sich durch eine hohe antimikrobielle Wirkung sowie durch eine hohe Beständigkeit auszeichnet. Besonders bevorzugt werden derartige Polymer-Glas-Komposit-Materialien dadurch hergestellt, dass ein Polymer mit einem Glaspulver ergebend eine Polymer-Glaspulver-Mischung gemischt wird. Diese Polymer-Glaspulver-Mischung wird sodann in einem Mischer einer Hitzebehandlung unterzogen, beispielsweise dadurch, dass die Polymer-Glaspulver-Mischung auf eine Temperatur im Bereich von +50°C bis +350°C unter mechanischer Durchmischung erwärmt wird. Es bildet sich dann ein Kunststoff-Glas-Komposit-Werkstoff aus, bei dem das Glas teilweise aufschmelzen kann und es zu einer innigen Verbindung der Gläser mit einem insbesondere hochschmelzenden Polymeren kommt, was zu einer extrem homogenen Verteilung des Glases im Polymeren führt.

**[0112]** Der gewonnene Kunststoff-Glas-Komposit-Werkstoff kann durch Mahlen z. B. zu einem Granulat weiterverarbeitet werden oder direkt zu einem Kunststoffhalbzeug oder Kunststoffendprodukt, beispielsweise durch Spritzen.

**[0113]** Aufgrund der Alkalifreiheit ist es auch möglich, dass diese Glaspulver in Polymermatrices eingesetzt werden können, deren Polymerketten durch Alkalionen angegriffen werden.

### Patentansprüche

1. Antimikrobiell wirkendes Phosphatglas-Zusammensetzung wobei die Zusammensetzung in Gew.-% auf

Oxidbasis umfasst:

$P_2O_5$	> 66 – 80 Gew.-%
$SO_3$	0 – 40 Gew.-%
$B_2O_3$	0 – 1 Gew.-%
$Al_2O_3$	0 – 10 Gew.-%
$SiO_2$	0 – 10 Gew.-%
$CaO$	0 – 25 Gew.-%
$MgO$	0 – 15 Gew.-%
$SrO$	0 – 15 Gew.-%
$BaO$	0 – 15 Gew.-%
$ZnO$	1 – 25 Gew.-%
$AgO$	0 – 5 Gew.-%
$CuO$	0 – 10 Gew.-%
$GeO_2$	0 – 10 Gew.-%
$TeO_2$	0 – 15 Gew.-%
$Cr_2O_3$	0 – 10 Gew.-%
J	0 – 10 Gew.-%
F	0 – 3 Gew.-%

dadurch gekennzeichnet, dass die Summe der Alkalioxidgehalte kleiner 1,5 Gew.-%, bevorzugt kleiner 0,5 Gew.-% ganz bevorzugt kleiner 0,1 % ist

2. Antimikrobiell wirkende Phosphatglas-Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphatglas-Zusammensetzung des weiteren Ionen oder Atome der Elemente Ag, Zn, Cu, Ce, Te, I mit einem Gesamtanteil  $\geq 1$  Gew.-%, aber kleiner 25 Gew.-% umfasst.

3. Antimikrobiell wirkende Phosphatglas-Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphatglas-Zusammensetzung  $ZnO$  im Bereich 1,5 – 22 Gew.-% enthält.

4. Antimikrobiell wirkende Phosphatglas-Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphatglas-Zusammensetzung 5 – 25 Gew.-%  $CaO$  umfasst.

5. Antimikrobiell wirkende Phosphatglas-Zusammensetzung, gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung umfasst  $0$  Gew.-%  $< Ag_2O \leq 2$  Gew.-%

6. Antimikrobiell wirkende Phosphatglas-Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung umfasst  $0$  Gew.-%  $< Ag_2O \leq 1$  Gew.-%

7. Antimikrobiell wirkende Phosphatglas Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung  $ZnO$  im Bereich 5 – 20 Gew.-% umfasst.

8. Antimikrobiell wirkende Phosphatglas-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung  $ZnO$  im Bereich  $> 12 – 20$  Gew.-% umfasst.

9. Antimikrobiell wirkende Phosphatglas-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung  $CuO$  im Bereich  $> 0,01 – 10$  Gew.-% umfasst.

10. Antimikrobiell wirkende Phosphatglas-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe  $Ag_2O + CuO + GeO_2 + TeO_2 + Cr_2O_3 + J + F$  zwischen 0,01 und 30 Gew.-% beträgt.

11. Antimikrobiell wirkende Phosphatglas nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe  $ZnO + CaO + MgO$  zwischen 10 und 25 Gew.-% liegt.

12. Antimikrobiell wirkende Phosphatglaskeramik, dadurch gekennzeichnet, dass die Glaskeramik aus einem Ausgangsglas mit einer Glaszusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 erhalten wurde.

13. Antimikrobiell wirkendes Glas- oder Glaskeramikpulver, dadurch gekennzeichnet, dass das Glaspulver ein Glas mit einer Glaszusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 oder das Glaskeramikpulver

eine Glaskeramik gemäß Anspruch 12 umfasst.

14. Antimikrobiell wirkendes Glas- oder Glaskeramikpulver nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe der Glas- oder Glaskeramikpartikel im Mittel < 20 µm ist.

15. Antimikrobiell wirkendes Glas- oder Glaskeramikpulver nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe der Glas- oder Glaskeramikpartikel im Mittel < 10 µm ist.

16. Antimikrobiell wirkendes Glas- oder Glaskeramikpulver nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe der Glas- oder Glaskeramikpartikel im Mittel < 5 µm ist.

17. Antimikrobiell wirkendes Glas- oder Glaskeramikpulver nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe der Glas- oder Glaskeramikpartikel im Mittel < 1 µm ist.

18. Antimikrobieller Kunststoff-Glas-Kompositwerkstoff umfassend

18.1 ein Polymer

18.2 ein Glas und/oder eine Glaskeramik mit einer Zusammensetzung des Glases und/oder des Ausgangsglasses der Glaskeramik gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11

19. Antimikrobieller Kunststoff-Glas-Kompositwerkstoff umfassend

19.1 ein Polymer

19.2 ein Glas- und/oder Glaskeramikpulver gemäß einem der Ansprüche 13 bis 17.

20. Antimikrobieller Kunststoff-Glas-Kompositwerkstoff nach Ansprüche 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer ein thermoplastischer, duoplastischer oder elastomerer Kunststoff ist

21. Antimikrobieller Kunststoff Glas-Kompositwerkstoff nach einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer ausgewählt aus einem der folgenden Polymere ist: Polystyrol, Acrylonitril-Butadien-Styrene (ABS), Polycarbonat

22. Verfahren zur Herstellung einer antimikrobiellen-Phosphatglas-Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 umfassend folgende Schritte:

- sämtliche Komponenten der Glaszusammensetzung, einschließlich  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$ , und andere antimikrobiell wirkender Komponenten werden gemischt
- ein antimikrobielles Glas oder Glaskeramik wird in einem Tiegel erschmolzen

23. Verfahren gemäß Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass der Tiegel ein Platintiegel, Quarzal- oder ZAC Tiegel ist

24. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 23 bis 24 dadurch gekennzeichnet, dass das erschmolzene Glas und/oder die erschmolzene Glaskeramik zu Glassträngen sogenannten Ribons umgeformt wird

25. Verfahren zur Herstellung eines Kunststoff-Glas-Kompositenmaterial umfassend die folgende Schritte:

- ein Polymer wird mit einem Glaspulver gemischt ergebend eine Polymer/Glaspulver-Mischung
- die Polymer/Glaspulver-Mischung wird in einem Mischer auf eine Temperatur im Bereich +50°C bis +350°C erwärmt.
- ergebend ein Kunststoff-Glas-Komposit-Werkstoff

26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymer-Glaspulver-Mischung auf eine Temperatur im Bereich +50°C bis +350°C erwärmt wird.

27. Verfahren zur Herstellung eines Kunststoff-Glas-Komposit-Materials Granulats umfassend die folgenden Schritte:

- Herstellen eines Kunststoff Glas-Komposit-Material gemäß einem der Ansprüche 25 oder 26
- mahlen des Polymer-Glas-Komposit-Werkstoffes zu einem Granulat

28. Verfahren zur Herstellung eines Kunststoffhalbzeuges oder eines Kunststoffendproduktes mit folgenden Schritten:

- Herstellen eines Kunststoff-Glas-Komposit-Material gemäß einem der Ansprüche 25 bis 26
- Weiterverarbeitung des Kunststoff-Glas-Komposit-Materials zu einem Kunststoffhalbzeug oder zu einem

Kunststoffendprodukt

29. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramik oder Glaskeramikpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 17 zur Verwendung in Kosmetikprodukten.

30. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramik oder Glaskeramikpulver oder Polymer-Glas-Kompositwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 21 zur Verwendung in Deodorantprodukten.

31. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramik oder Glaskeramikpulver oder Polymer-Glas-Kompositwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 21 zur Verwendung in medizinischen Produkten und Präparaten.

32. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramik oder Glaskeramikpulver oder Polymer-Glas-Kompositwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 21 zur Verwendung in Kunststoffprodukten oder Kunststoffhalbzeugen.

33. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramik oder Glaskeramikpulver oder Polymer-Glas-Kompositwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 21 zur Verwendung im Bereich der Papierhygiene.

34. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramik oder Glaskeramikpulver oder Polymer-Glas-Kompositwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 21 zur Verwendung in Nahrungsmitteln.

35. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramik oder Glaskeramikpulver oder Polymer-Glas-Kompositwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 21 zur Verwendung in Reinigungsmitteln.

36. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramik oder Glaskeramikpulver oder Polymer-Glas-Kompositwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 21 zur Verwendung in Farben und Lacken.

37. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramik oder Glaskeramikpulver oder Polymer-Glas-Kompositwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 21 zur Verwendung in Putzen, Zementen und Beton.

38. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramik oder Glaskeramikpulver oder Polymer-Glas-Kompositwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 21 zur Verwendung in Produkten der Mundhygiene, Zahnpflege, Mundpflege, Zahnfleischpflege.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen